Ueber einige

molekulare Umlagerungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

zugleich mit den Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 11. August 1891

von

C. Avenarius

aus Berlin.

Opponenten:

Herr Dr. phil. C. Harries.
» cand. techn. F. J. Feinhals.
» cand. med. E. Grunow.

Berlin 1891.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

Theoretischer Teil.

Unter molekularen Umlagerungen werden diejenigen Reaktionen verstanden, bei denen eine Veränderung in der Constitution des Moleküles stattfindet, ohne dass Ausgangsprodukt und Endprodukt einen Unterschied in Zahl und Ort der constituierenden Atome aufweisen.

Die Umlagerungen lassen sich nicht selten durch die Annahme einer intermediären Abspaltung und Wiederanlagerung gewisser Atomcomplexe erklären.

Es sind zahlreiche Fälle beobachtet, in denen die molekulare Umlagerung so regelmässig eintritt, dass sie den Charakter einer allgemeinen Reaktion angenommen hat und zur Darstellung gewisser Körperklassen verwertet worden ist.

Im Folgenden soll eine Uebersicht über einige der wichtigsten Umlagerungen gegeben werden. Es sind zunächst diejenigen Reaktionen behandelt, die mit den üblichen Flächenformeln erklärt werden können, also zu strukturverschiedenen Produkten der aliphatischen und aromatischen Reihe führen.

Weiter unten mögen einige Umlagerungen erwähnt werden, die nur durch Raumformeln wiedergegeben werden können.

Propylbromid und Isopropylbromid.

Aronstein[1]) beobachtete, dass sich beim Erhitzen von normalem Propylbromid auf 250° Isopropylbromid bildet. Dieser Vorgang erklärt sich durch Dissociation des Propylbromides in Propylen und Bromwasserstoff. Beim Abkühlen

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XIV, 608.

treten die beiden Componenten wieder zusammen, indem sich nun Isopropylbromid bildet. Da bei dieser Umwandlung immer ein Teil des Propylbromides unverändert bleibt, unternahm Aronstein noch weitere Versuche[1]), um zu erfahren, ob die Ursache der unvollständigen Umwandlung in einer durch den hohen Druck bedingten unvollständigen Dissociation oder in der Rückbildung von normalem Propylbromid zu suchen sei. Da nun Isopropylbromid beim Erhitzen kein normales Propylbromid giebt, schloss er, dass Ersteres der Fall sei.

Kekulé[2]) und Schrötter führten dann das normale Propylbromid durch blosses Kochen mit Aluminiumbromid in Isopropylbromid über, nachdem zuvor Gustavson[3]) aus Propylbromid und Isopropylbromid beim Behandeln mit Benzol und Aluminiumbromid das gleiche Cumol erhalten hatte.

Es sind dann von vielen anderen Forschern zahlreiche Umlagerungen von Derivaten der Propylbenzole beschrieben worden, bei denen bald die Propylgruppe in die Isopropylgruppe, bald letztere in erstere übergeht. Wie aber Widman[4]) jüngst nachgewiesen hat, beruhen alle diese Angaben auf irrigen Voraussetzungen und thatsächlich tritt keine derartige Umlagerung ein.

Umlagerungen ungesättigter Verbindungen.

Beim Verseifen des aus Allyljodid durch Einwirkung von Cyankalium gebildeten Allylcyanides entsteht die bei 72° schmelzende Crotonsäure[5]). Nach Versuchen von Hemilian[6]), der durch Addition von Jodwasserstoff aus ihr α- und β-, jedoch keine γ-Jodbuttersäure erhielt, kommt dieser Crotonsäure die Formel $CH_3 . CH : CH . COOH$ zu.

---

[1]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas I, 134.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XII, 2279.
[3]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XI, 1251.
[4]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXIV, 439.
[5]) Will und Körner, Ann. d. Chem. und Pharm. 125, 273.
[6]) Ann. d. Chem. und Pharm. 174, 322.

Da nun das Allyljodid unzweifelhaft der Formel $CH_2 : CH . CH_2J$ entspricht, muss bei der Bildung des Cyanides notwendigerweise eine Umlagerung vor sich gegangen sein; durch die Entstehung von α-Crotonsäure wird jedoch die Constitution des Cyanides nicht sicher bewiesen, da bei der Verseifung sehr wohl zunächst die Säure $CH_2 : CH . CH_2COOH$ gebildet und dann durch das Kochen mit Natronlauge umgelagert sein konnte.

Kekulé und Rinne[1]) studierten nun das Verhalten des Allylcyanides bei der Oxydation. Eine Allylverbindung des Typus $CH_3CH : CHX$ muss bei der Oxydation Essigsäure und Kohlensäure liefern. Hat das Cyanid die entsprechende Constitution, nämlich $CH_3CH : CHCN$, so wird es neben Essigsäure Oxalsäure geben. Eine Allylverbindung der Formel $CH_2 : CH . CH_2X$ kann dagegen nicht zu Essigsäure, sondern nur zu Ameisensäure und Oxalsäure führen; das Cyanid wird, wenn es dieser Formel entsprechend die Constitution $CH_2 : CH . CH_2CN$ besitzt, zu Malonsäure oder deren Spaltungsprodukten oxydiert werden. Der Versuch ergab für Allylcyanid die Formel $CH_3CH : CHCN$, für das Jodid hingegen die Formel $CH_2 : CH . CH_2J$, indem in beiden Fällen die erwarteten Oxydationsprodukte erhalten wurden.

Gegen die Ergebnisse dieser Arbeit wendet sich nun Pinner[2]), indem er die Ansicht ausspricht, dass die Umlagerung erst bei der Verseifung des Cyanides von Statten gehe. Bei der Verseifung mit Kalilauge nimmt er als intermediär entstehend β-Oxybuttersäure an, das intermediäre Produkt darzustellen ist ihm jedoch nicht gelungen.

In neuester Zeit haben dann die Versuche von Chase Palmer[3]) die Ergebnisse der Untersuchungen von Kekulé und Rinne bestätigt. Auch er wies für Allylcyanid die Formel $CH_3CH : CH_2CN$ nach, indem er durch Addition von Brom an das Allylcyanid ein Dibrompropylcyanid erhielt, das beim Verseifen die α-β-Dibrombuttersäure lieferte. Es tritt also, wie alle diese Versuche ergeben, beim Uebergang

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft VI, 386.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XII, 2056.
[3]) Amer. chem. Journ. 11, 89—93.

des Allyljodides zum Allylcyanid eine Verschiebung der doppelten Bindung ein. Die gleiche Erscheinung beobachtete Wurtz[1]) bei der Bildung von β-Butylen aus Allyljodid und Methyljodid beim Behandeln mit Natrium:

$$CH_2 : CH\,CH_2\,|\,J + J\,|\,CH_3 + 2\,Na =$$

$$CH_3\,CH : CH\,CH_3 + 2\,NaJ.$$

Es sind aber keineswegs die Allylverbindungen allein, bei denen die oben beschriebene Umlagerung vor sich geht, dieselbe tritt vielmehr bei den ungesättigten Säuren mit grosser Regelmässigkeit ein, wie Fittig[2]), Baeyer und Andere nachgewiesen haben. Fittig hat seine schon früher[3]) ausgesprochene Vermuthung, dass der Uebergang $\beta:\gamma$-ungesättigter Säuren in $\alpha:\beta$-ungesättigte Säuren durch Kochen mit Natronlauge eine ganz allgemeine Reaktion sei, durch Versuche mit einer Reihe solcher Säuren bestätigt gefunden. Er beobachtete eine Verschiebung der doppelten Bindung in dem angegebenen Sinne bei der Hydropiperinsäure:

$$CH_2O_2C_6H_3 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . COOH$$

geht über in:

$$CH_2O_2C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . COOH,$$

ferner bei der Cinnamenylpropionsäure, der Phenylisocrotonsäure und der Hydrosorbinsäure. Baeyer beobachtete bei der Hydromukonsäure den gleichen Vorgang.

Ueber den Mechanismus der Reaktion, über die Art und Weise, wie diese Verschiebung der doppelten Bindung vor sich geht, darüber lässt uns der Versuch sehr im Unklaren.

Nach Fittig's Beobachtungen ist die nächstliegende Annahme, dass durch Addition von Wasser β-Oxysäuren entständen und diese dann wieder Wasser abspalten, von der Hand zu weisen. Es erfolgt zwar die Bildung solcher Säuren bei längerem Kochen mit Natronlauge, dieselben sind jedoch überaus beständig und vermögen unter den Ver-

---

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. 144, 255.

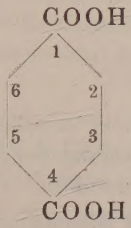
[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXIV, 82.

[3]) Annalen d. Chem. und Pharm. 255, 13.

suchsbedingungen nicht in die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren überzugehen, und grade aus letzteren können durch Anlagerung von Wasser die β-Oxysäuren hervorgehen.

Im engen Zusammenhange mit den Arbeiten von Fittig stehen die von Baeyer [1]) beobachteten Thatsachen über die Verschiebung der doppelten Bindung bei den Reduktionsprodukten der Terephtalsäure.

Die Nomenklatur ist aus der nachstehenden Figur leicht



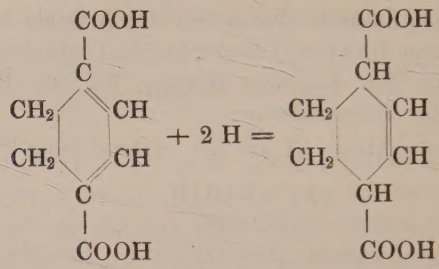
ersichtlich. Der Ort der doppelten Bindung wird durch Beifügung der Zahl des Kohlenstoffatomes, an welchem dieselbe beginnt, als Index zu einem Δ bezeichnet.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Terephtalsäure bildet sich zunächst nur eine Dihydroterephtalsäure und zwar in zwei geometrisch isomeren Modifikationen, die sich durch die relative Lage der Carboxylgruppen zur Ebene des Ringes von einander unterscheiden. Aus dieser Erscheinung, sowie durch ihr sonstiges chemisches Verhalten charakterisieren sich diese Säuren als $\Delta_{2,5}$-Dihydroterephtalsäuren. Diese Constitution ist jedoch eine sehr unbeständige. Beim Kochen mit Wasser erhält man zunächst die beständigere $\Delta_{1,5}$-Dihydrosäure, und diese geht beim Kochen mit Natronlauge in die beständigste Dihydroterephtalsäure $\Delta_{1,4}$ über. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass auch im geschlossenen Ringe doppelte Bindungen die Neigung besitzen, sich den Carboxylgruppen möglichst zu nähern, ein Bestreben, das Fittig für die ungesättigten Säuren mit offener Kohlenstoffkette bewiesen hat.

---

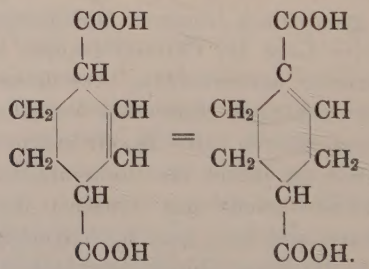
[1]) Die Abhandlungen v. Baeyer's »über die Constitution des Benzols«: Annalen der Chem. und Pharm. **245**, 103; **251**, 157; **256**, 1; **258**, 1.

Noch eine andere sehr bemerkenswerte Umlagerung fand Baeyer bei der Reduktion der $\Delta_{1,3}$-Dihydroterephtalsäure. Dieselbe liefert nämlich Δ_2-Tetrahydroterephtalsäure:



Diese Erscheinung steht in scheinbarem Widerspruch zu der oben angegebenen Neigung doppelter Bindungen, in die Nähe der Carboxyle zu wandern.

Jedoch ist hier wohl anzunehmen, dass der elektropositive Wasserstoff die Nähe der Carboxylgruppen sucht, um sich an die mit diesen verbundenen Kohlenstoffatome zu lagern. Das Verhalten der Δ_2-Säure bestätigt nun wieder die obige Regel, indem diese Säure durch Kochen mit Natronlauge in die Δ_1-Tetrahydroterephtalsäure übergeht:



In der Fettreihe beobachtete Fittig (l. c.) den der Bildung der Δ_2-Tetrahydroterephtalsäure analogen Vorgang bei der Hydrirung der Piperin-, Cinnamenylakryl- und Sorbinsäure: die Kette $CH_2 : CH . CH : CH\,COOH$ ging durch Addition von 2 Wasserstoffatomen in die Kette:

$$CH_2 . CH : CH\,CH_2 . COOH \text{ über.}$$

Die Arbeiten Baeyer's, aus denen hervorgeht, dass doppelte Bindungen im geschlossenen Benzolkerne die gleiche

Verschiebbarkeit besitzen wie in der offenen Kette, haben uns auf das Gebiet der aromatischen Verbindungen geführt. Bei der grösseren Anzahl der Isomeriefälle ist hier auch die Anzahl der Umlagerungen eine grössere, als in der Fettreihe.

Oxybenzoësäuren.

Nach Versuchen von Ost[1]) geht Salicylsäure bei der Kalischmelze in *p*-Oxybenzoësäure über. Als Nebenprodukte bilden sich Phenol und Kohlensäure. Wendet man jedoch einen grossen Ueberschuss von Aetzkali an, so bleibt die Salicylsäure unverändert.

Kupferberg[2]) gelang der umgekehrte Process, aus der *p*-Oxybenzoësäure die Salicylsäure zu gewinnen. Er erhitzte *p*-oxybenzoësaures Natrium im Kohlensäurestrome mit 280—295° und erhielt als Reaktionsprodukt salicylsaures Natrium in einer Ausbeute von etwa 50 pCt.

Die *m*-oxybenzoësauren Alkalien zersetzen sich erst bei sehr hoher Temperatur; eine Bildung von Salzen der isomeren Säuren findet dabei nicht statt.

Dioxybenzole.

Behandelt man ein Bromphenol in der Hitze mit Aetzkali, so lässt sich erwarten, dass das dem Bromphenol entsprechende Dioxybenzol entsteht: mithin aus:

o-Bromphenol das Brenzcatechin,
m-Bromphenol das Resorcin,
p-Bromphenol das Hydrochinon.

Dies ist jedoch keineswegs der Fall, denn, wie die Arbeiten von Fittig und Mager[3]) zeigen, entsteht aus *o*-Bromphenol beim Behandeln mit concentrierter Kalilauge in möglichst niedriger Temperatur bereits vorwiegend Resorcin, nebenher jedoch auch Brenzcatechin. *m*-Bromphenol giebt bei der Kalischmelze ebenfalls diese beiden Produkte.

---

[1]) Journal für prakt. Chem. [2], **11**, 391.
[2]) Journal für prakt. Chem. [2], **13**, 109.
[3]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft VII, 1177; VIII, 362.

Aus *p*-Bromphenol entsteht Resorcin und kein Hydrochinon.

Die Arbeiten dieser beiden Forscher liefern also den Beweis, dass die Kalischmelze unmöglich zur Ortsbestimmung verwandt werden kann.

Die beiden soeben aufgeführten Reaktionen mögen als Beispiele für solche Umlagerungen gelten, bei denen nur ein Ortswechsel der Substituenten des Ringes stattfindet. In den nun folgenden ist es meist eine Wanderung von Atomen und Atomgruppen zwischen Seitenkette und Kern, durch welche die Umlagerung sich charakterisiert.

Hofmann's Synthese von aromatischen Aminen.

In der Seitenkette alkylierte aromatische Amine lagern sich unter dem Einfluss hoher Temperatur in der Weise um, dass die Alkyle aus der Seitenkette in den Kern treten. Hofmann und Martius[1]) beobachteten diese Reaktion zuerst beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Methylalkohol unter Druck, wobei sich zunächst Mono- und Dimethylanilin bildeten. Wurde die Temperatur nun auf 300° erhöht, so traten die Alkyle allmählich in den Kern. Diese Reaktion ist ganz allgemein gültig für alle Aminbasen, vorausgesetzt, dass sie fette und aromatische Radikale gleichzeitig enthalten; weder rein fette noch rein aromatische Amine sind zu dieser Umlagerung befähigt.

Eine Gesetzmässigkeit über die Stellung der in den Kern eingetretenen Alkyle führt Limpach[2]) an: die *p*-Stellung ist die am meisten begünstigte, dann folgt die *o*-Stellung, während der Wasserstoff der *m*-Stellung auf diese Weise nicht durch Alkyle vertreten werden kann.

Der Hofmann'schen Synthese analoge Erscheinungen bieten Derivate des Glyoxalins, Pyrrols, Pyridins u. s. w.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft V, 715; VII, 526; IX, 1295; XIII, 1730.

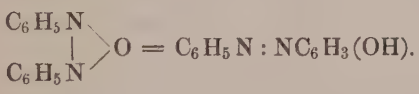
[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXI, 680.

Wallach[1]) beobachtete, dass sich bei hoher Temperatur Dämpfe von Methylglyoxalin glatt in Glyoxaläthylin umlagern:

Nach den Arbeiten von Ciamician[2]) und anderen Forschern tritt bei den ringförmig constituirten Verbindungen, bei denen ein Stickstoffatom bei der Ringschliessung teilnimmt, eine Wanderung der Alkyle vom Stickstoff zum Kohlenstoff mit grosser Regelmässigkeit ein. Am Pyrrol konnte Ciamician[3]) diese Beweglichkeit sogar bei Säureradikalen beobachten.

Azoxybenzol und Oxazobenzol.

Löst man Azoxybenzol in Schwefelsäure und fügt dann Wasser hinzu, so erhält man nach den Versuchen von Wallach und Belli[4]) das isomere Oxyazobenzol:



In diesem befindet sich die Oxygruppe in Parastellung zur Azogruppe.

Weitere Versuche von Wallach und Kiepenheuer[5]) bestätigen diese Beobachtung und erwiesen die Identität des so erhaltenen Oxyazobenzols mit dem von Griess dargestellten.

Wallach und Belli erklären diese Umlagerung in der Weise, dass sie die Bildung von schwefelsaurem Diazobenzol

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XVI, 543. Annalen der Chemie und Pharm. **214**, 296.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXI, 2855, 2883.

[3]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XVIII, 1828.

[4]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XIII, 525.

[5]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XIV, 2617.

und Phenol als Zwischenprodukte annehmen, so dass sich die Reaktion in zwei Phasen vollzieht:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>\!O + H_2SO_4 = C_6H_5(OH) + C_6H_5N:N.HSO_4$$

und:

$$C_6H_5(OH) + C_6H_5N:N.HSO_4 = C_6H_5N:NC_6H_4(OH) + H_2SO_4.$$

Für die Annahme, dass die Reaktion wirklich in der angenommenen Weise verläuft, spricht die Beobachtung von Kekulé und Hidegh [1]), nach welcher aus Diobenzolnitrat und Phenolkalium Oxyazobenzol entsteht.

Diazoamidobenzol und Amidoazobenzol.

Eine der vorhergehenden sehr ähnliche Umlagerung finden wir in dem Uebergang des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol:

$$C_6H_5N:N.NHC_6H_5 = C_6H_5N:NC_6H_4NH_2.$$

Kekulé [2]) beobachtete diese Reaktion beim Stehen der alkoholischen Lösung des ersteren mit etwas salzsaurem Anilin.

Nach den Versuchen von Friswell und Green [3]) tritt die gleiche Umlagerung des Diazoamidobenzols schon beim Stehen mit Salzsäure ein. Die Reaktion wird erklärt durch Spaltung des Diazoamidobenzoles in Diazobenzol und Anilin und Wiedervereinigung dieser beiden Produkte zu Azoamidobenzol. Auch in diesem Falle ist die Parastellung die am meisten begünstigte. Ist daher die Parastellung unbesetzt, so tritt die Reaktion sehr leicht ein, ist dieselbe hingegen nicht mehr frei, so erfolgt die Umlagerung viel schwerer und die Amidogruppe tritt dann zur Azogruppe in Orthostellung.

---

[1]) Berickte der deutsch. chem. Gesellschaft III, 234.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1866, 689.
[3]) Chem. soc. **47**, 920.

Hydrazobenzol und Benzidin.

Unter dem Einflusse von Mineralsäuren erleidet das Hydrazobenzol eine molekulare Umlagerung im Sinne folgender Formel:

$$C_6H_5NH \,.\, NH\,C_6H_5 = NH_2C_6H_4 \,.\, C_6H_4NH_2.$$

Es bildet sich also ein Derivat des Diphenyls und zwar entstehen hierbei isomere Diamidodiphenyle, das Benzidin und das Diphenylin. Das erstere enthält beide Gruppen in Parastellung, das letztere die eine in Ortho-, die andere in Parastellung. Diese Reaktion ist von allgemeiner Gültigkeit und tritt nur dann nicht ein, wenn in der Hydroazoverbindung bis auf die Metastellung alle Stellungen substituiert sind. Auch viele organische Säuren und Säurechloride vermögen diese Umlagerung herbeizuführen: es bildet sich dann ein Säurederivat des Benzidins.

Stereochemische Umlagerungen.

Die von van't Hoff[1]) und Le Bel aufgestellten Sätze über die Existenz von Isomerien, welche unsere Flächenformeln nicht auszudrücken vermögen, und denen man den Namen der stereochemischen Isomerien gegeben hat, fanden in Deutschland besonders in J. Wislicenus[2]) und V. Meyer Anhänger, welche die Theorie des holländischen Gelehrten trotz mancher Angriffe weiter ausarbeiteten.

Besonders Wislicenus war es, der die von van't Hoff ausgesprochenen Gedanken, die Isomerieverhältnisse ungesättigter Verbindungen durch die neue Theorie zu erklären, weiter ausspann und wissenschaftlich begründete.

---

[1]) J. H. van't Hoff: la chimie dans l'espace. 2. Auflage. Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam 1887. Deutsche Bearbeitung von J. Herrmann. Braunschweig 1877.

[2]) J. Wislicenus: Abhandlungen der mathem. phys. Klasse der königl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Band XIV. No. 1. Leipzig 1887.

Nach dieser Theorie sind Systeme von Atomen und Atomgruppen, welche durch einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome verknüpft sind, gegen einander frei drehbar, so dass durch die relative Stellung der an den Kohlenstoffatomen haftenden Atome oder Radikale eine Isomerie nur dann erzeugt werden kann, wenn eines dieser Kohlenstoffatome assymmetrisch ist. Sind jedoch die beiden Kohlenstoffatome durch doppelte Bindung mit einander verknüpft, so hört diese freie Drehbarkeit auf. Es können also hiernach Verbindungen des Typus $RH_2C \cdot CH_2R$ keine Isomeren bilden, während Verbindungen des Typus $RHC:CHR$ hierzu wohl befähigt sind. Wir haben im letzteren Falle zwei Möglichkeiten oder Configurationen, und es hängt von der Natur der Substituenten ab, welche von beiden die begünstigtere ist. Setzen wir für R ein negatives Radikal, so wird Figur 1 die begünstigtere, Figur 2 die minder begünstigte Configuration sein:

Fig. 1.

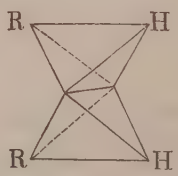


Fig. 2.

Der Uebergang der einen Verbindung in die andere wird nun so erklärt, dass durch Addition (z. B. von Halogenwasserstoff) die eine der doppelten Bindungen gelöst wird. Hierdurch entsteht ein frei bewegliches System, welches das Bestreben hat, die möglichst günstige Configuration einzunehmen. Nachdem die Drehung von Statten gegangen, kann das nur noch mit einer Bindung verknüpfte System der beiden Kohlenstoffatome durch Wiederabspaltung der intermediär aufgenommenen Elemente die doppelte Bindung wiederherstellen.

In dieser Weise wird von Wislicenus die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure erklärt.

Von der Fumarsäure ist kein Anhydrid bekannt; die Maleïnsäure hingegen zeigt das ausgeprägte Bestreben zur Anhydridbildung. Es würde also der letzteren die Formel zuzuerteilen sein, in der sich die Carboxylgruppen in mög-

lichster Nähe zu einander befinden, so dass die Wasserabspaltung leicht von Statten gehen kann. Für die Fumarsäure bleibt dann die andere Formel übrig, die sowohl der höheren Beständigkeit der Säure, als ihrer Unfähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, Genüge leistet.

Die Umlagerung der Maleïn- in Fumarsäure erfolgt unter dem Einflusse von Halogenwasserstoffsäuren. Man hat sich daher den Uebergang nach folgenden Figuren zu denken:

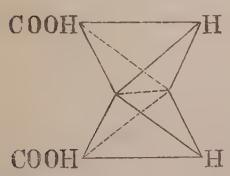


Fig. 3.

+ HCl =

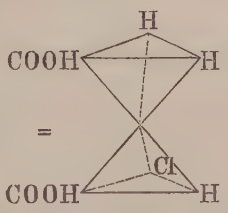


Fig. 4.

=

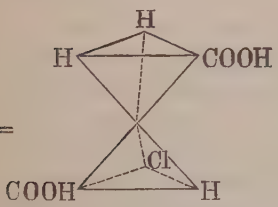


Fig. 5.

=

+HCl

Fig. 6.

Durch Addition von Chlorwasserstoff entsteht aus Figur 3 Figur 4, durch Drehung des Systemes dann Figur 5 und durch Abspaltung von Chlorwasserstoff Figur 6.

Diese Erklärung des Umlagerungsvorganges ist in der That sehr einfach und entspricht dem chemischen Verhalten der beiden Säuren vollkommen, es ist aber von Anschütz der schwer zu beseitigende Einwand erhoben worden, dass das von Wislicenus als intermediär entstehend angenommene Produkt Fig. 4 resp. 5 ausserordentlich beständig sei und unter den Bedingungen des Versuches keine Chlorwasserstoffsäure abzuspalten vermöge.

Im vergangenen Jahre hat dann Tanatar [1]) darauf hingewiesen, dass Maleïnsäure beim Erhitzen für sich glatt in

[1]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1890 (1), 310—312, siehe Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXIII, Ref. 433.

Fumarsäure übergeht, und dass für diese Erscheinung die Erklärung von Wislicenus auch nicht stichhaltig ist.

In dem gleichen Verhältnisse zu einander, wie die Fumar- und Maleïnsäure, stehen Mesacon- und Citraconsäure. Der ersteren entspricht die Formel

$$\begin{array}{l} COOH.C.CH_3 \\ \quad\quad\| \\ H.C.COOH \end{array},$$

der letzteren die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3.C.COOH \\ \quad\quad\| \\ H.C.COOH \end{array}.$$

Ihre Umlagerung erklärt sich ganz analog derjenigen der beiden homologen Säuren.

Die Verteilung der beiden Raumformeln auf die je 2 Isomeren zweibasischen Säuren war durch die Anwesenheit zweier Carboxyle wesentlich erleichtert: Man wird in derjenigen Säure, welche ein Anhydrid zu bilden vermag, die beiden Carboxyle in möglicher Nähe zu einander anzunehmen haben etc. Schwieriger ist die Bestimmung der Formel bei ungesättigten einbasischen Säuren, bei denen uns das Mittel der Anhydridbildung zur Verfolgung der Umlagerung im Stiche lässt.

Die Akrylsäure $CH_2:CHCOOH$ und ihre α-Substitutionsprodukte vermögen keine Isomeriefälle darzubieten; die β- und $\alpha\beta$-substituierten Akrylsäuren sind hingegen hierzu befähigt, und die Umlagerungen dieser Klasse von Säuren bilden ein viel umstrittenes Gebiet der Chemie.

Bis vor kurzer Zeit waren für Crotonsäure und Isocrotonsäure die Formeln $CH_3CH:CHCOOH$ und $CH_2:CH.CH_2COOH$ die allgemein gültigen. Die Umlagerung der Isocrotonsäure in die normale wurde durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff nach folgenden Formeln erklärt:

$$CH_2:CH.CH_2COOH + HCl = CH_3.CHCl.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2}}$$

$$= CH_3CH:CHCOOH + HCl.$$

Die Versuche von R. Friedrich[1]) machten es aber sehr wahrscheinlich, dass beiden Crotonsäuren dieselbe Formel $CH_3CH:CHCOOH$ zukommt, und dass ihre Isomerie auf der räumlichen Anordnung der Atomgruppen beruht.

Beide β-Chlorcrotonsäuren gehen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in Tetrolsäure über: die β-Chlorcrotonsäure spaltet schon bei 70° mit verdünnter Kalilauge Salzsäure ab, die β-Chlorisocrotonsäure hingegen erst bei höherer Temperatur. Im ersteren Falle verläuft die Reaktion glatt, im zweiten in geringer Ausbeute. Addiert Tetrolsäure Chlorwasserstoff, so entsteht nur β-Chlorcrotonsäure und keine β-Chlorisocrotonsäure. Es ist also der ersteren Säure die für diese beiden Reaktionen günstigere Configuration zuzuerteilen und der β-Chlorisocrotonsäure die für beide Vorgänge minder günstige. Die begünstigte Configuration ist nun aber die, in welcher sich Chlor und Wasserstoff in möglichster Nähe befinden, so dass die Abspaltung von Chlorwasserstoff, also die Tetrolsäurebildung leicht von Statten gehen kann. Der Reaktion entsprechen dann die folgenden Formeln:

$$\begin{array}{l} Cl.C.CH_3 \\ \| \\ HC\,COOH \\ \beta\text{-Chlorcrotonsäure} \end{array} = \begin{array}{l} C.CH_3 \\ \vdots\!\| \\ C.COOH \\ \text{Tetrolsäure.} \end{array} + HCl$$

Der Crotonsäure selbst kommt dann die Formel $\begin{array}{l} HCCH_3 \\ \| \\ HCCOOH \end{array}$,

der Isocrotonsäure die Formel $\begin{array}{l} CH_3CH \\ \| \\ HCCOOOH \end{array}$ zu.

Der Uebergang der Isocrotonsäure in Crotonsäure bei Einwirkung von Bromwasserstoff erklärt sich nach diesen Formeln ganz analog den oben beschriebenen Umlagerungen. In dem durch Addition entstandenen, frei drehbaren System sucht die Methylgruppe in die Nähe der Carboxylgruppe zu gelangen.

Die über die Crotonsäuren gemachten Erfahrungen veranlassten Wislicenus, auch für andere β-substituierte Akryl-

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 219, 322.

säuren ähnliche Isomerieverhältnisse vorauszusagen. Die Existenz der im vergangenen Jahre thatsächlich von Liebermann [1]) dargestellten Isozimmtsäure hat Wislicenus vorausgesehen. Liebermann's Versuche ergaben, dass die Isomerie der beiden Säuren durch die Formeln:

Zimmtsäure Isozimmtsäure

ausgedrückt wird. Die Umlagerung der letzteren in die erstere vollzieht sich analog den vorhergehenden Erscheinungen mittelst Halogenwasserstoffes, ferner beim Behandeln mit Schwefelsäure oder freiem Jod in Schwefelkohlenstofflösung. Eine dritte Zimmtsäure ist ebenfalls von Liebermann [2]) dargestellt und mit Allozimmtsäure bezeichnet. Dieselbe ist hauptsächlich krystallographisch von der Isozimmtsäure verschieden. Die mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verknüpften Versuche gestatten es jedoch dem Entdecker noch nicht, über die Constitution dieser Säure ein endgültiges Urteil zu fällen.

Unter den soeben aufgeführten, räumlich isomeren Verbindungen befindet sich noch eine Anzahl, deren Umlagerung nicht durch Anlagerung und Wiederabspaltung erklärt werden kann. Es gehören hierher die Umlagerungen von Fumarsäure in Maleïnsäureanhydrid, der von Tanatar beobachtete Uebergang reiner Maleïnsäure in Fumarsäure, ferner von Mesaconsäure in Citraconsäureanhydrid, von Isocrotonsäure in Crotonsäure, von Angelika- in Tiglinsäure, von Isozimmtsäure in Zimmtsäure ohne Gegenwart von Halogenwasserstoff. Alle diese Reaktionen vollziehen sich unter dem Einflusse erhöhter Temperatur oder des Lichtes. Wislicenus erklärt dieselben durch die Annahme, dass sich durch die Wirkung der Wärme die eine Bindung löst und so ein nur durch eine Bindung verknüpftes, also frei drehbares System entsteht, welches je nach den Eigenschaften der darin enthaltenen Radikale die

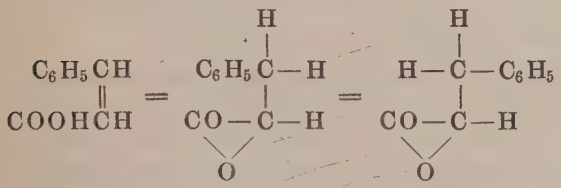
---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXIII, 141, 512.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXIII, 2510. XXIV, 1101.

möglichst günstige Configuration einnimmt und diese bei Wiederschliessung der doppelten Bindung beibehält.

Diese Erklärung hält Liebermann [1]) für zu compliciert; er meint, dass durch das Carboxyl die doppelte Bindung thatsächlich und zwar in der Weise gelöst wird, dass der Wasserstoff desselben an das eine, die frei gewordene Affinität des Sauerstoffes an das andere der vorher doppelt verbundenen Kohlenstoffatome tritt. Hierdurch wird diesen beiden die Möglichkeit gegeben, die bevorzugtere Lage gegen einander einzunehmen, worauf durch Rückbildung der Carboxylgruppe die doppelte Bindung wieder hergestellt wird. Für die Umlagerung der Isozimmtsäure in Zimmtsäure giebt Liebermann hiernach folgende Formeln an:



Isozimmtsäure. Anhydrid der α-Phenylmilchsäure.

$$= \begin{matrix} H\,.\,C\,.\,C_6H_5 \\ \| \\ COOH\,.\,C\,.\,H \end{matrix}$$

Zimmtsäure.

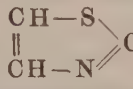
In die Reihe der Umlagerungen, welche zweifellos auf die intermediäre Entstehung von Additionsprodukten zurückzuführen sind, gehört der Uebergang der Harnstoffe in Pseudoharnstoffe, von welchem ausführlicher in dem nun folgenden Teile dieser Schrift die Rede sein wird.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XIII, 2513 Anmerk.

Experimenteller Teil.

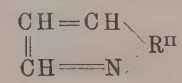
Diejenigen ringförmig constituierten Verbindungen, deren Ring ausser drei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom noch ein zweiwertiges Element oder Radikal (O, S, Se, NH) enthält, führen den allgemeinen Namen Azole [1]).

Je nach der Art dieses zweiwertigen Bindegliedes unterscheiden wir Oxazole, Thiazole, Selenazole, Imidazole u. a. m. Von diesen sind die Thiazole am eingehendsten von Hantzsch und seinen Schülern studiert worden. Dem einfachen Thiazole kommt die Formel  aus. In ihm sind drei Wasserstoffatome durch Radikale ersetzbar; der Ort der Substitution wird nach Hantzsch [2]) vom Stickstoffatom aus mit α, β bezeichnet; findet die Substitution an dem mittelständigen Kohlenstoffatom statt, so wird dieser Ort mit μ ($\mu\varepsilon\sigma o$) bezeichnet.

Durch Umlagerung von Rhodanketonen stellte Arapides [3]) μ-Oxythiazole dar, die bei der Reduktion die Thiazole selbst lieferten. μ-Amidothiazole (α-alkylierte) wurden von Trau-

---

[1]) Von der isomeren Reihe der Isazole, die den Ring

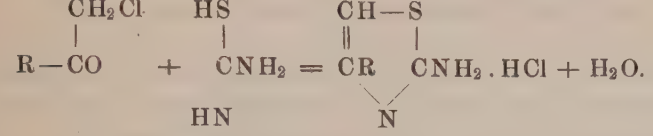


enthalten, ist hier abgesehen worden, da sie für das Folgende nicht in Betracht kommen.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. **249**, 1.

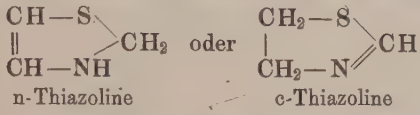
[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. **249**, 7.

mann [1]) durch Condensation von Chlorketonen mit Thioharnstoff dargestellt und zwar nach folgendem Schema:



An die Thiazole schliessen sich die um 2 Wasserstoffatome reicheren Thiazoline und die um 4 Wasserstoffatome reicheren Thiazolidine an.

Von den ersteren, den Dihydrothiazolinen, existieren zwei Reihen [2]) isomerer Verbindungen, die den Ring:



n-Thiazoline c-Thiazoline

enthalten. Einige Derivate der ersteren sind von Traumann [3]) dargestellt worden; das Studium der letzteren hat Gabriel [4]) eröffnet.

Dieser beobachtete, dass sich bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Bromäthylaminbromhydrat nicht Bromäthylthioharnstoff, sondern eine diesem isomere Base bildet, der er den Namen Aethylenpseudo-(ψ)-thioharnstoff zuerteilt.

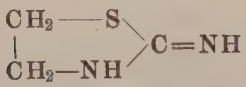
Das Verhalten dieses Körpers bei der Oxydation mit Bromwasser beweist, dass er ein Thiazolinderivat ist. Die einfachste Erklärung findet die beobachtete Reaktion in der Annahme der intermediären Bildung von Bromäthylthioharnstoff. Diese Annahme musste eine wesentliche Stütze finden, wenn es gelang, aus Thioharnstoffen, die ein ungesättigtes Radikal enthalten, durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff dem Aethylenpseudothioharnstoff analoge Basen zu erhalten. Dies ist nun thatsächlich geglückt, da Gabriel beobachtete, dass Allylthioharnstoff beim Erhitzen mit rauchender Brom- oder Chlorwasserstoffsäure sich in den isomeren Propylen-ψ-thioharnstoff umwandelt.

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 249, 31.
[2]) Gabriel, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXII, 1144.
[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 249, 48.
[4]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXII, 1139.

Gabriel erhielt ferner durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Bromäthylamin den Aethylen-ψ-harnstoff, der ebenfalls basischen Charakter trägt. Schwefelkohlenstoff bewirkt die Bildung einer Thiazolinmercaptoverbindung, wenn er mit Bromäthylamin unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird. Für diese ist, da sie ausgeprägt saure Eigenschaften besitzt, durch die Bildung ihres Methyläthers die Formel

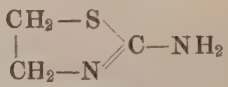
unzweifelhaft bewiesen. Bei dem Aethylen-ψ-thioharnstoff und dem analogen ψ-Harnstoff hat man jedoch noch zwischen zwei Formeln eine Entscheidung zu treffen: Sie können einer der beiden folgenden Formeln entsprechend constituiert sein:

I.



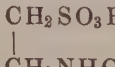
μ-Imidothiazolidin

II.

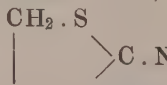


μ-Amidothiazolin.

Im ersteren Falle hätten wir also den Aethylen-ψ-thioharnstoff als μ-Imidothiazolidin, im letzteren hingegen als μ-Amidothiazolin anzusehen. Die Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylen-ψ-thioharnstoff ergiebt für diesen mit grösster Wahrscheinlichkeit die Imidoformel; das methylierte Produkt liefert nämlich bei der Oxydation ein Methyltaurin der Formel



Hiernach ist also der Aethylen-ψ-thioharnstoff als die Stammsubstanz der Reihe von Verbindungen zu betrachten, die Will[1]) durch Einwirkung von Aethylenbromid auf disubstituierte Thioharnstoffe erhielt, z. B.



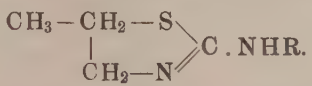
Auch der aus Allylthioharnstoff entstandene Propylen-ψ-thioharnstoff zeigte das gleiche Verhalten gegen Jodmethyl, sodass er also β-Methyl-μ-imidothiazolidin ist.

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XV, 343.

Die Arbeiten von Gabriel und Lauer[1]) und von P. Hirsch[2]) ergaben, dass γ-Brompropylamin und β-Brompropylamin sich analog dem Bromäthylamin gegen Rhodankalium, Kaliumcyanat und Schwefelkohlenstoff verhalten.

Baringer[3]) stellte aus Bromäthylamin sowie β- und γ-Brompropylamin und Selencyankalium die entsprechenden Pseudoselenharnstoffe dar. Wegen der grossen Unbeständigkeit dieser Körper gelang es ihm nicht, die freien Basen zu isolieren.

Die bereits oben erwähnte Beobachtung Gabriel's, dass Allylharnstoffe und Allylthioharnstoffe sich leicht in die isomeren ψ-Propylenverbindungen überführen lassen, führten B. Prager[4]) zum Studium aromatisch substituierter Propylen-ψ-thioharnstoffe. Seine Versuche ergaben mit Sicherheit für die aromatisch substituierten Basen die Amidoformel:



Die im Folgenden beschriebenen Experimentaluntersuchungen[5]), welche ich, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, ausgeführt habe, beschäftigen sich zunächst mit dem Studium der durch Umlagerung aus symmetrisch aliphatisch substituierten Allylthioharnstoffen entstehenden Propylen-ψ-thioharnstoffe. Der Kürze halber ist im Folgenden für Allylthioharnstoff stets der Name Thiosinamin und für Propylen-ψ-thioharnstoff der Name ψ-Thiosinamin gewählt worden.

Da die zur Umlagerung verwandten Thiosinamine meist noch unbekannt waren, folgt zunächst eine kurze Beschreibung dieser letzteren.

Dieselben sind zum Teil gut krystallisierte Körper von etwas niedrigerem Schmelzpunkt als die entsprechenden Basen. Sie zeigen keine basischen Eigenschaften, sind in Wasser und

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXIII, 91.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXIII, 964.

[3]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXIII, 1003.

[4]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXII, 2991.

[5]) Die Ergebnisse dieser Versuche sind bereits in den Berichten der deutsch. chem. Gesellschaft XXIV, 260 veröffentlicht worden.

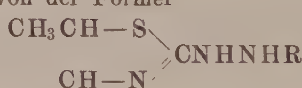
verdünnten Säuren sehr schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich. Concentrierte Salzsäure löst sie ebenfalls schon in der Kälte, auf Zusatz von Wasser fallen die Thiosinamine jedoch unverändert wieder aus.

Die daraus gewonnenen isomeren Basen selbst zeigen eine weit höhere Beständigkeit, als die bisher bekannten Glieder dieser Reihe: sie sind unter gewöhnlichem Luftdruck destillierbar. In Wasser lösen sie sich mit so stark alkalischer Reaktion, dass ihre Molekulargrösse durch Titration bestimm werden konnte. Sie besitzen einen widerlichen, stark basischen Geruch. Die salzsauren Salze konnten nicht krystallisiert erhalten werden, dagegen sind die schwer löslichen Pikrate, Gold- und Platindoppelsalze meist wohl krystallisiert.

An die Beschreibung dieser Pseudothioharnstoffe schliessen sich dann einige Versuche über die Umlagerung der den Thiosinaminen nahestehenden Allylsulfosemicarbazide. Dieselben entstehen bei der Zusammenwirkung von Allylsenföl und einem Hydrazin in molekularen Mengen. Es kommt ihnen die Formel

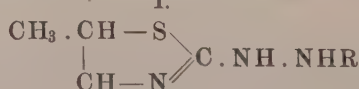
$$CS<\begin{matrix}NHC_3H_5\\NH.NHR\end{matrix}$$

zu; sie sind also Thiosinamine, in denen eine Amidogruppe durch den Complex NHNHR vertreten ist. Da die Semicarbazide ein den Harnstoffen im Allgemeinen durchaus ähnliches Verhalten zeigen, so liess sich erwarten, dass diese Allylsulfosemicarbazide einer Umlagerung in ringförmig constituierte Basen von der Formel



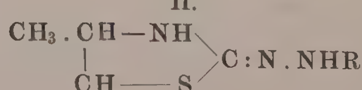
fähig sein würden. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Die entstandenen Basen können zwei Formeln entsprechen:

I.



und

II.



Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln konnte nicht getroffen werden, doch ist wohl aus Analogie zu schliessen, dass die Formel I zutrifft. Die Basen sind nur schwierig in den krystallinischen Zustand überzuführen und viel weniger beständig als die ψ-Thiosinamine. Ihre Salze lassen sich meist gut krystallisiert gewinnen.

I. Thiosinamine.

Methylthiosinamin:

$CH_3 . NH . CS . NH . C_3H_5$.

Dasselbe wird durch Zusammenbringen von Methylamin und Allylsenföl erhalten. Am zweckmässigsten verwendet man das käufliche wässrige Methylamin, welches bedeutend wohlfeiler und bequemer zu handhaben ist, als die flüchtige, wasserfreie Base. Da die bei der Reaktion auftretende starke Erwärmung bei der Flüchtigkeit des Methylamins die Ausbeute beeinträchtigen würde, wurden die beiden Flüssigkeiten in einem Schiessrohr vorsichtig ohne zu schütteln über einander geschichtet, hierauf das Rohr zugeschmolzen und erst dann die Flüssigkeiten durch einander gemischt. Um die Reaktion zu vervollständigen, erhitzt man noch kurze Zeit auf 100°. Ein Ueberschuss von Allylsenföl wird leicht mit Wasserdämpfen abgeblasen. Das Reaktionsprodukt ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das beim Erkalten zu einer sehr schön krystallisierten Masse erstarrt, die bei 46° schmilzt.

Die Analyse des über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

0.1829 g Substanz gaben 0.1302 g Wasser und 0.3062 g Kohlensäure.

0.2192 g Substanz gaben 0.3187 g Baryumsulfat.

Hieraus berechnet sich:

	Ber. für $C_5H_{10}N_2S$	Gefunden
C	46.15	45.66 pCt.
H	7.69	7.91 »
S	23.84	23.92 »

Das Methylthiosinamin ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Aethylthiosinamin:

$C_2H_5 . NH . CS . NHC_2H_5$.

Hinterberger [1]) hat diesen Körper als ein braunes Oel beschrieben, ihn jedoch nicht analysiert.

Ich stellte die Aethylverbindung analog dem Methylkörper dar und erhielt sie in schönen farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 41°. Es zeigt die gleichen Lösungsverhältnisse wie das Methylthiosinamin.

Bei einer Schwefelbestimmung wurden aus 0.1952 g Substanz 0.3162 g Baryumsulfat erhalten.

Hieraus berechnet sich:

	Ber. für $C_6H_{12}N_2S$	Gefunden
S	22.22	22.24 pCt.

Propylthiosinamin:

$C_3H_7NH . CS . NH . C_3H_5$.

Berechnete Mengen Propylamin (1 Molekül) und Allylsenföl (1 Molekül) wurden in der Weise mit einander gemischt, dass man ersteres langsam in die abgekühlte, ätherische Lösung des letzteren tröpfelte. Hierauf kocht man das Reaktionsprodukt zur Vertreibung des überschüssigen Allylsenföles mit Wasser. Bei hinreichender Menge des letzteren entsteht eine klare Lösung und beim Erkalten krystallisiert der Propyl-

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 83, 346.

körper in schönen, überaus dünnen Tafeln vom Schmelzpunkte 61°.

0.2156 g Substanz gaben bei der Analyse 0.3131 g Baryumsulfat, mithin:

	Ber. für $C_7H_{14}N_2S$	Gefunden
S	20.38	19.94 pCt.

Amylthiosinamin:

$C_5H_{11}NH.CS.NH.C_3H_5$,

wurde wie Propylverbindung dargestellt. Der Körper liess sich jedoch nicht krystallisiert erhalten, sondern war ein gelbliches Oel. Bei einer Stickstoffbestimmung gaben 0.2135 g Substanz bei 755 mm Barometerstand und 21° Temperatur 28.25 ccm Stickstoff:

	Ber. für $C_9H_{18}N_2S$	Gefunden
N	15.05	15.01 pCt.

Piperylthiosinamin:

$C_5H_{10}N.CS.NHC_3H_5$.

Mischt man molekulare Mengen von Piperidin und Allylsenföl, so findet eine von Wärmeentwickelung begleitete Reaction statt, deren Produkt, das Piperylthiosinamin, ein gelbliches Oel ist, welches auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Das Oel wurde daher im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und nach der Methode von Carius analysiert.

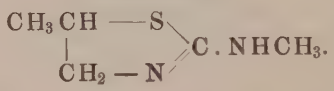
0.2274 g Substanz gaben 0.2943 g Baryumsulfat, also auf Procente berechnet:

	Ber. für $C_9H_{16}N_2S$	Gefunden
S	17.39	17.73 pCt.

II. Umlagerung der Thiosinamine.

Die oben beschriebenen Thiosinamine lagern sich sämmtlich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in die Chlorhydrate isomerer Basen um. Die Reaktion verläuft mit fast quantitativer Ausbeute; die Vollständigkeit der Umlagerung wird leicht daran erkannt, dass auf Zusatz von Wasser keine Fällung mehr in der salzsauren Lösung entsteht.

Methyl-ψ-thiosinamin oder Methylpropylen-ψ-thioharnstoff:



Dieser Körper wurde bereits von Ph. Hirsch[1]) aus β-Brompropylamin und Methylsenföl dargestellt; ich erhielt denselben durch Umlagerung des Methylthiosinamins.

5 g des letzteren wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure in einem Schiessrohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein schwacher Druck und Geruch nach Schwefelwasserstoff. Trotz der hierdurch angezeigten geringen Zersetzung ist die Reaction eine quantitative zu nennen, da 4.8 g der Base erhalten wurden. Der Röhreninhalt wurde in einer Schale auf dem Wasserbade stark eingedampft; er erstarrte trotz mehrtägigen Stehens im Exsiccator nicht. Das Produkt wurde in einem Scheidetrichter mit starker Kalilauge versetzt: dabei schied sich ein gelbes Oel ab, das nach dem Trocknen mit Aetzkali destillirt wurde. Der Siedepunkt liegt bei 228°. Das Destillat erstarrt in der Vorlage zu langen farblosen Nadeln, die einen stark basischen Geruch besitzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroïn schmelzen die Krystalle bei 57°.

Bei einer Stickstoffbestimmung lieferten 0.2417 g der Base bei dem Barometerstande von 761 mm und einer Tem-

---

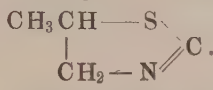
[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XXIII, 197.

peratur von 18.5° 44.5 ccm Stickstoff. Hieraus berechnet sich in Procenten:

Ber. für $C_5H_{10}N_2S$		Gefunden
N	21.54	21.55 pCt.

Das schwerlösliche Pikrat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 147°.

Aethyl-ψ-thiosinamin:



Das Aethyl-ψ-thiosinamin wird aus dem Aethylthiosinamin analog der Methylverbindung erhalten. Die Base besitzt einen fischartigen Geruch und siedet unzersetzt bei 230°. Durch Umkrystallisieren aus Ligroïn wird es in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 63° gewonnen.

Die Analysen des Körpers lieferten folgende Werte:

0.2140 g Substanz gaben 0.1611 g Wasser und 0.3903 g Kohlensäure.

0.2015 g Substanz gaben bei 753 mm Luftdruck und 20° Temperatur 34.5 ccm Stickstoff.

0.2048 g Substanz gaben nach der Methode von Carius analysiert 0.3333 g Baryumsulfat.

Hieraus berechnet sich in Procenten:

Ber. für $C_6H_{12}N_2S$		Gefunden
C	50.00	49.74 pCt.
H	8.33	8.36 »
N	19.45	19.49 »
S	22.22	22.37 »

Das Chlorhydrat konnte nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden; seine Zusammensetzung wurde jedoch durch Titration bestimmt. Zur Sättigung von 1.5660 g Base wurden 10.82 ccm Normalsalzsäure verbraucht: hieraus ergiebt sich für das salzsaure Salz die Formel $C_6H_{12}N_2S \cdot HCl$.

Das schwer lösliche Pikrat schiesst beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in feinen goldgelben Nädelchen

an, die bei 143° schmelzen und bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferten:

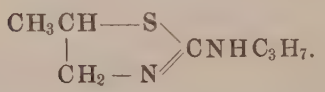
0.2055 g Substanz gaben bei 21° Temperatur und 752.7 mm Luftdruck 34.5 ccm Stickstoff.

Hieraus ergiebt sich in Procenten:

Ber. für $C_{12}H_{15}N_5O_7S$		Gefunden
N	18.75	19.02 pCt.

Das Platindoppelsalz ist ebenfalls schwer löslich.

Propyl-ψ-thiosinamin:



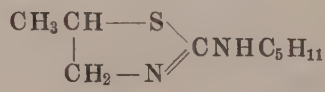
Durch Umlagerung des Propylthiosinamins gewann ich ein gelbes Oel von stark basischem Geruch, das bei 237° siedete. In festem Zustande habe ich weder die Base noch ihr Chlorhydrat erhalten können. Eine Schwefelbestimmung der ersteren nach Carius ergab:

0.2516 g Substanz gaben 0.3686 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_7H_{14}N_2S$		Gefunden
S	20.38	20.12 pCt.

Die Base bildet ein gut krystallisiertes Platindoppelsalz und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 123°.

Amyl-ψ-thiosinamin:



Durch Umlagerung des entsprechenden Thioharnstoffes entsteht eine Base von widrigem Geruch. Sie siedet bei 267°. Nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator er-

starrte dieselbe zu einem weissen Krystallfilz. Die Krystalle schmolzen bei 32°.

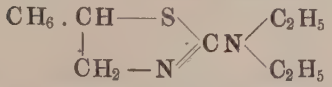
0.2435 g Base gaben bei der Analyse 0.3091 g Baryumsulfat.

Hieraus berechnet sich:

Ber. für $C_9H_{18}N_2S$	Gefunden
S 17.21	17.43 pCt.

Tertiäre ψ-Thiosinamine.

Diäthyl-ψ-thiosinamin:



Das Diäthylthiosinamin ist von Gebhard [1]) beschrieben. Ich stellte dasselbe nach seiner Angabe aus Diäthylamin und Allylsenföl dar und erhielt es in schönen bei 55° schmelzenden Krystallen. Diese lieferten bei der Umlagerung eine Base von äusserst unangenehmem Geruch. Sie stellt ein farbloses Oel dar, das bei 226° (Quecksilber ganz im Dampf) siedet.

Bei der Analyse nach Carius gaben 0.3735 g Base 0.5155 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_8H_{16}N_2S$	Gefunden
S 18.60	18.95 pCt.

Zur Sättigung von 0.7877 g Base wurden 4.5 ccm (statt 4.6 ccm) Normalsalzsäure verbraucht, somit entspricht das Chlorhydrat der Formel $C_8H_{16}N_2S \cdot HCl$.

Das gut krystallisierte Platindoppelsalz, welche bei 160° schmilzt, wurde analysiert:

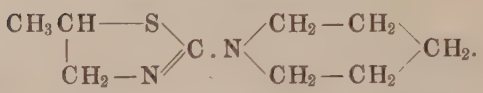
0.2765 g des Doppelsalzes hinterliessen beim Glühen 0.0720 g Platin:

Ber. für $(C_8H_{16}N_2S \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.89	26.00 pCt.

Das ebenfalls gut krystallisierte Pikrat schmilzt bei 99°.

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XVII, 3038.

Piperyl-ψ-thiosinamin:



Aus dem Piperylthiosinamin erhält man die Base als gelbliches Oel vom Siedepunkte 277° (Quecksilber ganz im Dampf). Die Base ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Bei der Analyse wurden die folgenden Werte erhalten:

0.2537 g Substanz gaben 0.2050 g Wasser und 0.5445 g Kohlensäure.

0.2167 g Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 760.5 mm und 29° Temperatur 29.5 ccm Stickstoff.

0.2192 g Substanz, nach der Methode von Carius analysiert, ergaben 0.2768 g Baryumsulfat.

Diese Werte ergeben bei der Berechnung auf Procente:

Ber. für $C_9H_{16}N_2S$		Gefunden
C	58.69	58.63 pCt.
H	8.69	8.98 »
N	15.22	15.00 »
S	17.40	17.33 »

In Wasser ist die Base sehr schwer löslich; sie wurde daher in der Weise titriert, dass man die abgewogene Menge in einem kleinen Ueberschuss Normalsäure löste und diesen dann mit Natronlauge zurücktitrierte. Hierbei wurden zur Sättigung von 3.100 g Base 16.7 ccm Salzsäure statt 16.8 ccm verbraucht. Das Chlorhydrat hat also die Formel:

$$C_9H_{16}N_2S \,.\, HCl.$$

Das Pikrat, das aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisiert vom Schmelzpunkt 112° anschiesst, wurde analysiert.

0.2139 g Substanz lieferten bei 755 mm Barometerstand und 21° Temperatur 32.5 ccm Stickstoff:

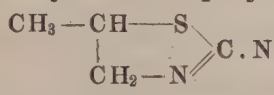
Ber. für $C_{14}H_{17}N_5O_7S$		Gefunden
N	16.94	16.56 pCt.

Die Base ist ausserordentlich beständig. Reduzierende Agentien üben keinerlei Einwirkung auf dieselbe aus; sowohl nach der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol in der Siedehitze, als auch mehrstündigem Erhitzen mit Jodphosphonium auf 200°, liess sich nämlich die Base unverändert wieder abscheiden, wie der Schmelzpunkt des Pikrates und die folgende Stickstoffbestimmung der wiedergewonnenen Base beweisen.

0.2316 g des Oeles lieferten bei 755 m Barometerstand und 21° Temperatur 31 ccm Stickstoff:

	Ber. für $C_9H_{16}N_2S$	Gefunden
N	15.22	15.21 pCt.

Jodmethylat des Piperyl-ψ-thiosinamins:



Mischt man molekulare Mengen des Piperyl-ψ-thiosinamins und Jodmethyls unter Vermeidung jeder Erwärmung und lässt in einer wohl verschlossenen Flasche oder im Exsiccator das Gemisch über Nacht stehen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem wohlkrystallisierten Körper, der bei 67° schmilzt. Ausser in Aether ist er in allen Lösungsmitteln so leicht löslich, so dass es mir nicht gelungen ist, ihn umzukrystallisieren. Die zur Analyse bestimmte Menge wurde auf Thon gestrichen und im Exsiccator mehrere Tage getrocknet.

Die bei der Jodbestimmung gefundenen Zahlen stimmen auf das Jodmethylat der Base.

0.5150 g Substanz gaben 0.3715 g Jodsilber.

	Ber. für $C_{10}H_{19}N_2SJ$	Gefunden
S	38.96	39.15 pCt.

Um die quaternäre Base darzustellen, wurde das Jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd behandelt und das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Aether isoliert. Man erhielt so ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das halogenfrei war und einen äusserst starken, an Hummer erinnernden Geruch besass.

Es liegt jedoch nicht die quaternäre Base vor, denn diese würde einen höheren Wasserstoffgehalt verlangen, als ihn die Analysen des Oeles ergaben.

0.2395 g Substanz ergaben 0.1911 g Wasser und 0.4864 g Kohlensäure.

0.2369 g Substanz ergaben 0.1894 g Wasser und 0.4871 g Kohlensäure.

Die Werte ergeben, in Procente umgerechnet:

	Berechnet für $C_9H_{16}N_2S.CH_3(OH)$	Gefunden I.	II.
C	55.55	55.39	56.06 pCt.
H	9.26	8.87	8.89 »

III. Oxydation des Piperyl-ψ-thiosinamins.

Die Resultate der Arbeiten von Gabriel und Prager (l. c.) liessen erwarten, dass auch in den oben beschriebenen Basen der Thiazolinring enthalten sei, und diese Annahme ist den oben benutzten Formeln überall zu Grunde gelegt; bewiesen war dieselbe für den vorliegenden Fall erst dann, wenn es gelang, die Ringschliessung zwischen dem Schwefelatom und dem β-Kohlenstoffatom durch Darstellung eines Spaltungsproduktes nachzuweisen, in welchem diese beiden Atome an einander hafteten. Dieser Nachweis ist durch die Oxydation gelungen.

Als Oxydationsmittel diente Chlorwasser. 4 g des salzsauren Piperyl-ψ-thiosinamins wurden in 200 g Wasser gelöst und bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Nach dem Eindampfen bestand der Rückstand aus einer dunkelbraunen Schmiere, die nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator zu einem Krystallbrei gestand. Diesen strich man auf Thon und trocknete ihn mehrere Tage lang im Exsiccator. Die vom Thon abgelöste Masse wurde mit absolutem Alkohol längere Zeit gekocht, der unlösliche Rückstand abfiltriert und mit absolutem Alkohol nachgewaschen; dann wurde er in Wasser

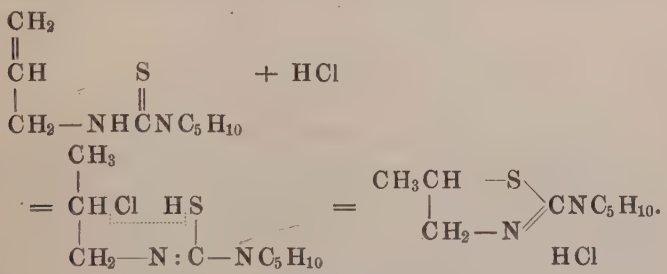
gelöst und mit Tierkohle bis zur Entfärbung der Lösung gekocht. Das Filtrat von der Tierkohle setzte beim Einengen der Lösung schneeweisse Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit etwa 50procentigem Alkohol sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop (schöne, rhombische Täfelchen) und durch die folgende Analyse als

β-Methyltaurin $CH_3 . CH\,SO_3H$ / CH_2NH_2 erwiesen.

0.2167 g Substanz gaben 0.3633 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_3H_9NSO_3$	Gefunden
S 23.02	23.03 pCt.

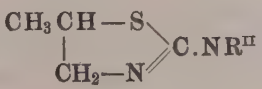
Die Umlagerung ist also thatsächlich wie erwartet verlaufen und entspricht folgenden Formeln:



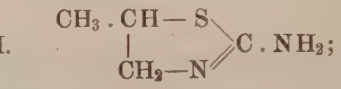
Der als intermediäres Product anzunehmende β-Chlorpropylpiperylthioharnstoff ist nicht isoliert worden. Die Versuche von Gabriel, Hirsch und Anderen lehren, dass in allen Fällen, wo die Bildung eines solchen Chlor- oder Bromalkylthioharnstoffes zu erwarten steht, statt dieses die isomere Base auftritt.

IV. Aethylirung des Aethyl-ψ-thiosinamines.

Nach dem Resultate der Oxydation der Piperylbase ist für die aus sekundären Aminen entstandenen Basen nur die eine Formel:

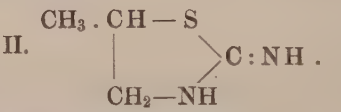


möglich. Für die aus primären Aminen entstehenden Basen hingegen kommen immer noch zwei verschiedene Formeln in Betracht: bei der Ringschliessung kann nämlich entweder das Wasserstoffatom, das an dem nachher im Ringe befindlichen Stickstoffatom haftete, zum Schwefel wandern und dann abgespalten werden; in diesem Falle erhalten wir für die neuen Verbindungen die Amidoformel:



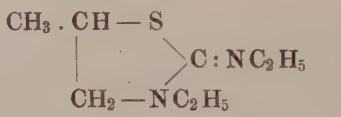
I.

oder aber das nachher in der Seitenkette befindliche Stickstoffatom giebt ein Wasserstoffatom her, und wir erhalten die Diimidoformel:



II.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf die Monoäthylbase musste hierüber Licht verbreiten, denn wenn die Formel I die richtige ist, so musste die oben (S. 31) beschriebene Diäthylbase, wenn dagegen die Formel II zutraf, eine mit dieser isomere Base von der Formel

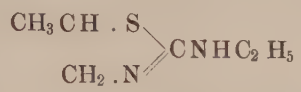


entstehen.

Es wurden 5 g des Aethylthiosinamines mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl versetzt und im geschlossenen Rohr eine Zeit lang auf 100° erhitzt. Das Reduktionsprodukt erwärmte man zur Vertreibung des überschüssigen Jodäthyls auf dem Wasserbade. Der Rückstand gab auf Zusatz von starker Kalilauge ein gelbes Oel, das nach dem Trocknen mit Aetzkali bei 226° (Quecksilber ganz im Dampf) siedete.

Nach dem Siedepunkte zu urteilen, sowie vor allem nach dem Schmelzpunkte des Pikrates (99°), erscheint die auf diesem Wege erhaltene Base identisch mit dem oben

beschriebenen Diäthyl-ψ-thiosinamin; es dürfte mithin für die Aethylbase die Formel:



zu wählen sein.

Die für die Aethylbase ermittelte Constitution ist sicherlich auch den übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen, aliphatischen Alkyl-ψ-thiosinaminen zuzuschreiben; letztere leiten sich mithin ebenso, wie die von Prager (l. c.) untersuchten aromatischen ψ-Thiosinamine, der Formel I entsprechend, vom Amidothiazolin ab.

V. Sulfosemicarbazide.

Schon oben wurde vorgreifend erwähnt, dass die Allylsulfosemicarbazide beim Behandeln mit rauchender Salzsäure bei 100° eine den Thiosinaminen analoge Umlagerung erleiden.

Im Folgenden mag zunächst eine kurze Beschreibung der von mir zu diesen Versuchen verwandten, symmetrischen Allylsulfosemicarbazide folgen, über welche ich Angaben in der Litteratur nicht habe finden können.

Phenylallylsulfosemicarbazid [1]):

$C_3H_5NH.CS.NH.NHC_6H_5$.

Unter Eiskühlung wurden in einem Kölbchen molekulare Mengen von Allylsenföl und Phenylhydrazin gemischt. Da die bei der Reaktion auftretende Wärmeentwickelung bedeutend ist, muss man die Mischung langsam vornehmen. Nach beendeter Reaktion erwärmt man den entstandenen Syrup noch etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade, löst hierauf in dem doppelten Volumen und lässt über Nacht stehen. Die Masse erstarrt dann völlig zu einem Filz weisser

[1]) Dieser Körper ist inzwischen auch von Dixon (Chem. Soc. 1890. I. 257—67) dargestellt worden.

nadelförmiger Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol ganz rein erhalten wurden. Sie schmelzen bei 118°, sind in Wasser unlöslich, lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

Bei der Analyse gaben:

0.1852 g Substanz 0,1084 g Wasser und 0.3959 g Kohlensäure,

0.2340 g Substanz bei Barometerstand 751.5 mm und 21.5° Temp. 42.2 ccm Stickstoff,

0.2257 g Substanz 0.2615 g Baryumsulfat,

0.1794 g Substanz 0.1946 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3S$	Gefunden I.	II.	
C	57.97	58.30	—	pCt.
H	6.28	6.50	—	»
N	20.29	20.35	—	»
S	15.46	15.91	14.90	»

o-Tolylallylsulfosemicarbazid:

$$C_3H_5NH.CS.NH.NHC_6H_5$$

wird auf analoge Weise erhalten, nur kann man hier das Hydrazin schneller eintragen, da die Wärmeentwickelung nicht so heftig ist. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 105°, zeigt die gleiche Löslichkeit, wie die Phenylverbindung.

Ein minder reines, rosa gefärbtes, jedoch noch gut krystallisiertes Produkt kann man aus der alkoholischen Mutterlauge erhalten, wenn man sie ganz langsam mit Wasser ausfällt.

0.1916 g Substanz lieferten bei der Analyse 0.1955 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{15}N_2S$	Gefunden
S 14.48	14.03 pCt.

p-Tolylallylsulfosemicarbazid,

analog dem Vorhergehenden bereitet, bildet weisse Nädelchen, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 128° schmelzen.

0.2055 g dieser Verbindung lieferten bei 757.5 mm und 24° 35.3 ccm Stickstoff.

Hieraus berechnet sich

Ber. für $C_{11}H_{15}N_3S$		Gefundan
N	19.00	19.31 pCt.

β-Naphthylallylsulfosemicarbazid,

$C_3H_5NHCSNHC_{10}H_7$.

Weisser, schwach bläulich gefärbter Krystallfilz vom Schmelzpunkte 155°.

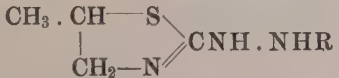
Die Analyse ergab:

0.1752 g Substanz gaben 0.1546 g Baryumsulfat:

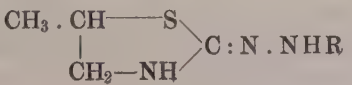
Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$		Gefunden
S	12.45	12.14 pCt.

VI. Umlagerung der Allylsulfosemicarbazide.

Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° gehen die soeben beschriebenen Verbindungen in ihre Isomere über. Durch Oxydation ist auch für diese das Vorhandensein des Ringes nachgewiesen. Eine sichere Entscheidung darüber, ob den Basen die der obigen Formel I entsprechende Constitution

A) 

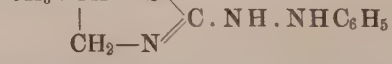
oder die der Formel II entsprechende

B) 

zukommt, ist nicht getroffen. Nach den oben beschriebenen Versuchen erscheint die Formel A) wahrscheinlicher, es ist daher nur diese im Folgenden aufgeführt worden. Nimmt man dieselbe als gültig an, so sind die Propylen-ψ-sulfosemicarbazide als aromatisch μ-substituirte symmetrische Hydrazine des β-Methylthiazolines aufzufassen.

Die neuen Verbindungen sind schwache Basen, die nur schwierig krystallisiert erhalten werden können. Sie sind in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroïn schwer löslich. Ihre Chlorhydrate sind meist gut krystallisiert, jedoch nicht sehr beständig: beim Stehen an der Luft und noch mehr beim Erwärmen spalten sie Chlorwasserstoff ab, indem sie sich unter Bildung klebriger Produkte zersetzen. Die Pikrate sowie Gold- und Platinsalze sind schwer löslich, die beiden letzteren zersetzen sich beim Erwärmen unter Grünfärbung.

Phenylpropylen-ψ-sulfosemicarbazid:



12 g Phenylallylsulfosemicarbazid wurden mit 30 ccm rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäss 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich an den Gefässwänden sternförmig gruppierte Krystalle von rosaroter Farbe angesetzt, die sich leicht in Wasser lösen. Der Schmelzpunkt ist 202°.

Eine Halogenbestimmung ergab:

0.4873 g Substanz gaben 0.2844 g Chlorsilber; hieraus berechnet sich:

Ber. für $C_{10}H_{14}N_3SCl$		Gefunden
Cl	14.9	14.8 pCt.

Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Ammoniak, so fällt die Base als eine klebrige Schmiere aus. Nimmt man die Fällung in verdünnter, etwa 50° warmer Lösung vor, so erhält man die Base als flockige Fällung.

Der abfiltrierte und mit reinem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird im Exsiccator getrocknet und in siedendem Ligroïn gelöst.

Nach längerem Stehen scheiden sich dann schwach gelb gefärbte Blättchen der reinen, bei 93° schmelzenden Base ab. Dieselben wurden analysiert und ergaben folgende Zahlen:

0.2115 g Substanz gaben 0.1292 g Wasser und 0.46245 g Kohlensäure.

0.1970 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 750 mm und 20° 35 ccm Stickstoff.

0.1731 g Substanz gaben 0.1908 g Baryumsulfat.

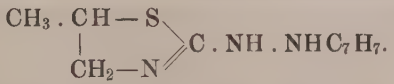
Ber. für $C_{10}H_{13}N_3S$		Gefunden
C	57.97	58.26 pCt.
H	6.28	6.79 »
N	20.29	29.14 »
S	15.46	15.14 »

Das Pikrat ist schwerlöslich und schmilzt bei 167°.

0.3750 g desselben gaben bei 758.5 mm Barometerstand und 27° 64 ccm Stickstoff:

Ber. für $C_{16}H_{16}N_6SO_7$		Gefunden
N	19.20	18.92 pCt.

o-Tolylpropylen-ψ-sulfosemicarbazid:



Das salzsaure Salz dieser Base gleicht dem der Phenylbase. Es ist rosa gefärbt und giebt in wässeriger Lösung mit Zusatz von Ammoniak die freie Base als bräunliche Schmiere. Es ist mir nicht gelungen, dieselbe in den krystallisierten Zustand überzuführen.

Das Pikrat sintert gegen 160°. Nach dem Trocknen bei 100° wurde es analysiert.

0.1602 g Substanz gaben bei 765 mm Barometerstand und 25° 26 ccm Stickstoff:

Ber. für $C_{17}H_{18}N_6SO_5$		Gefunden
N	18.62	18.34 pCt.

p-Tolylpropylen-*ψ*-sulfosemicarbazid.

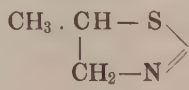
Das salzsaure Salz krystallisiert beim Erkalten aus der heissen, wässerigen Lösung. Auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung des Chlorhydrates fällt die freie Base als flockiger Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird sie in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 133° erhalten.

Analyse:

0.2210 g gaben bei 761 mm Barometerstand und 22° 36.5 ccm Stickstoff:

Ber. für $C_{11}H_{15}N_3S$		Gefunden
N	19.00	18.84 pCt.

β-Naphthylpropylen-*ψ*-sulfosemicarbazid:



Das salzsaure Salz wurde durch Versetzen der heiss gesättigten, wässerigen Lösung mit rauchender Salzsäure in krystallinischem Zustande gefällt. Es bildet sehr feine, schneeweisse Nädelchen. Das so gereinigte Chlorhydrat lieferte in wässeriger Lösung auf Zusatz von Ammoniak einen flockigen Niederschlag der Base, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol über 160° unter vorangegangener Sinterung schmolz.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0.2145 g gaben 0.1175 g Wasser und 0.5148 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$		Gefunden
C	65.37	65.45 pCt.
H	5.84	5.92 »

VII. Oxydation des Phenylpropylen-ψ-sulfosemicarbazides.

Die Oxydation der ψ-Sulfosemicarbazide muss zum β-Methyltaurin führen, wenn dieselben den ψ-Thiosinaminen analog constituiert sind.

5 g des salzsauren Salzes der Phenylbase wurden deshalb unter Umschütteln allmählich mit 1500 ccm Bromwasser versetzt und zunächst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Hierauf filtrierte man von der gebildeten schwarzen Schmiere ab und dampfte das Filtrat zur Trockne. Hierauf löste man den Rückstand in Wasser, filtrierte die trübe Lösung und dampfte zur Trockne. Diese Operation wiederholte man so lange, bis sich der Verdampfungsrückstand klar in Wasser löste. Der Rückstand war ein brauner Syrup. Man versetzte ihn mit 96procentigem Alkohol und liess im Exsiccator stehen. Die nach einiger Zeit entstandene krystallinische Ausscheidung wurde nach dem Abfiltrieren mit absolutem Alkohol ausgewaschen und aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle zeigten völlig den Habitus des β-Methyltaurins, als welches sie sich auch durch die Analyse erwiesen.

0.3704 g Substanz gaben 0.2067 g Wasser und 0.3583 g Kohlensäure.

0.1776 g gaben 0.2672 g Baryumsulfat.

Hieraus berechnet sich:

Ber. für $C_3H_9NSO_3$		Gefunden
C	25.89	26.30 pCt.
H	6.47	6.25 »
S	23.02	23.30 »

Bei einem anderen Oxydationsversuche mit Bromwasser wurde eine körnige Ausscheidung erhalten. Aus ihr sublimierte gegen 150° ein gelber Körper, der jedoch in so ge-

ringer Menge auftrat, dass er nicht näher untersucht werden konnte.

Durch die im Vorstehenden beschriebenen Experimentaluntersuchungen ist der Kreis der ψ-Thiosinamine erweitert worden. Die neu dargestellten, aliphatisch substituierten ψ-Thiosinamine unterscheiden sich von den bisher bekannten durch ihre höhere Beständigkeit, insofern sie unzersetzt destillieren; Propylen-ψ-sulfosemicarbazide waren bisher noch unbekannt.

Die vorliegende Untersuchung wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin während des Wintersemesters 1889/90 und des Sommersemesters 1890 ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern Hrn. Geheimrat Professor Dr. A. W. v. Hofmann sowie Hrn. Professor Dr. S. Gabriel, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, erlaube ich mir für ihr liebenswürdiges Wohlwollen, ihre gütige Anleitung und die mannichfachen Ratschläge, mit denen sie diese Arbeit gefördert, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Das Gesetz der constanten Atomwärmen bietet ein sicheres Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte fester Elemente.

II.

Die Prout'sche Hypothese ist unbegründet.

III.

Das Leitungsvermögen der Metalle für Elektricität, Wärme und Licht scheint einander proportional zu sein.

Vita.

Natus sum Curtius Ferdinandus Avenarius Berolinensis a. d. III. Id. maias anni h. s. duodeseptuagesimi patre Ferdinando et matre Anna e gente Hassel.

Primis litterarum elementis domi imbutus primo gymnasium Berolinense, quod nominatur Ascanicum, deinde gymnasium regium Dresdense Neapolitanum et gymnasium Berolinense regis Guilhelmi frequentavi. Testimonium maturitatis adeptus per octo semestria studiis me dedidi chemicis, physicis, mineralogicis, philosophicis in universitatibus Lausoniensi, Berolinensi, Argentoratensi.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Brunner, Bücking, Dilthey, Dufour, Fittig, Gabriel, de Hofmann, Kohlrausch, Kundt, Rammelsberg, Rose, Sell, Tiemann, Will, Wolff.

Quibus omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas imprimis viris doctissimis atque clarissimis Fittig, Gabriel, de Hofmann, Rose, qui summa humanitate me adiuverunt.